

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231770

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl. C08L 15/00
C08L 67/00
C08L 77/00

(21)Application number : 07-059976

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1995

(72)Inventor : INAGAKI KATSUMI
SASAMOTO MASAOKI
SAITO TAKAOMI
KOTSUJI HIROYUKI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a flexible elastomer composition excellent in tensile elongation set and compressive resistance.

CONSTITUTION: This thermoplastic elastomer composition comprises (A) 30-90wt.% of a thermoplastic copolyester elastomer or thermoplastic copolyamide elastomer and (B) 70-10wt.% of a core-shell type rubber composed of crosslinked rubbery elastomer core layer $\leq 25^{\circ}$ C in glass transition temperature and copolymer shell layer $\leq 25^{\circ}$ C in glass transition temperature containing in one molecule epoxy group and/or carboxyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231770

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 15/00	L B M		C 0 8 L 15/00	L B M
67/00	L N Z		67/00	L N Z
77/00			77/00	

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-59976

(22) 出願日 平成7年(1995)2月23日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 稲垣 克巳

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 笹本 公明

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 斉藤 幸臣

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 弁理士 内田 幸男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマー30～90重量%、および(B) ガラス転移温度が25℃以下の架橋ゴム状弾性体コア層と分子中にエポキシ基およびカルボキシル基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有するガラス転移温度が25℃以下の共重合体シェル層からなるコアシェル型のゴム70～100重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物。

【効果】 柔軟でかつ引張永久伸びおよび耐圧縮性に優る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマー30～90重量%、および(B) ガラス転移温度が25℃以下の架橋ゴム状弾性体コア層と分子中にエポキシ基およびカルボキシル基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有するガラス転移温度が25℃以下の共重合体シェル層からなるコアシェル型のゴム70～10重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は柔軟で引張永久伸びおよび耐圧縮性に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 コポリエステルエラストマーは主としてポリエステルとポリエーテルを繰り返し単位としてなる多重ブロック共重合体であり、また、コポリアミドエラストマーは主としてポリアミドとポリエーテルまたはポリエステルを繰り返し単位としてなる多重ブロック共重合体であり、これらはいずれも適度な柔軟性を有するエラストマーである。しかしながら、これらのコポリエステルエラストマーおよびコポリアミドエラストマーはゴム状領域で利用するためにはエラストマーとして硬度が高く、且つ柔軟性及び歪回復性に劣る。これを改良するためには、これらコポリエラストマー中の軟質セグメントの含有量を多くすることが一般に行われている。ところが、これらコポリエラストマー中の軟質セグメントの含有量を多くするとエラストマーの融点が低下し、高温可使用温度域が低くなるという欠点がある。柔軟化する他の方法として可塑剤等の軟化剤を添加する方法が知られている。しかしながら、この方法では使用中にこの軟化剤が抽出または揮散され、再び硬化するという欠点がある。

【0003】 上記の課題を解決する方法として上記コポリエラストマーにゴムを混合する方法が知られている。特開平1-266154には、コポリエステルエラストマーに1～5%の反応性硬化単量体が共重合されたアクリルゴムを配合してなる組成物であって、アクリルゴムが架橋された組成物および未架橋の組成物が開示されている。しかしながら、この未架橋組成物は圧縮永久歪性に劣り、また、架橋組成物に例示されているようなアクリルゴムの典型的な架橋系、例えば四級アンモニウム塩などを用いた場合にはコポリエステルエラストマーを劣化させ、成形品の性能を低下せしめる欠点がある。

【0004】 特開平5-25374号や特開平5-25375号には、熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマーにエポキシ基含有(メタ)アクリレート共重合体ゴムを混合する際に1分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合

物および/またはイソシアヌル酸化合物とイミダゾール化合物により架橋する熱可塑性エラストマーが開示されている。しかしながら、耐圧縮永久歪性を向上するためにエポキシ基含有量を高くすると引張破断伸びの低下が著しく、より一層の改良が望まれている。

【0005】 発明者らの研究によれば、コポリエステルエラストマーにゴムを混合して柔軟化し、引張永久伸びおよび耐圧縮永久歪性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得るためにはゴム粒子をコポリエラストマーマトリクス中に微細に分散させ、且つゴム粒子を緊密に架橋させることが必要である。つまり、微細な架橋ゴム粒子がコポリエラストマーマトリクス中に分散した構造組成物を作ることである。この構造は微細な既架橋ゴム粒子をつくりコポリエラストマーに混合分散させることでも達成される。

【0006】 既架橋ゴムを作るには、通常のコポリエラストマーにゴムを加硫剤により架橋し、その粉砕して既架橋ゴム粒子を作る方法があるが、この方法では微細な既架橋ゴム粒子を形成することは困難である。

【0007】 微細な既架橋ゴム粒子をつくりコポリエラストマーに混合分散させるという観点からみると、特開昭53-252には、ポリエステルブロック共重合体にABS樹脂および/またはMBS樹脂を混合して、耐熱性、耐衝撃性、耐寒性等に優れる樹脂組成物が得られることが開示されている。しかしながら、このようなABS樹脂やMBS樹脂はその成分中に高いガラス転移温度を有するガラス状ポリマー成分を含むため、本発明の目的とする柔軟で引張永久伸びおよび耐圧縮永久歪性に優れた熱可塑性エラストマーを得るには不適當である。

【0008】 特開昭63-142056にはポリエステルエラストマー成分にゲル分を20%以上含有するゴム成分を分散混合してなる柔軟性に富み、圧縮永久歪が改良された熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。しかしながら、良溶媒に不溶となる成分の含有量が規定されるゲル分を高くしただけでは、ゴム成分の流動性が悪化して、ポリエステルエラストマー成分にゴム成分を微細に分散させるのが非常に困難となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は柔軟で引張永久伸びおよび耐圧縮歪性により優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、(A) 熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマー30～90重量%、および

(B) ガラス転移温度が25℃以下の架橋ゴム状弾性体コア層と分子中にエポキシ基およびカルボキシル基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有するガラス転移温度が25℃以下の共重合体シェル層からなるコアシェル型のゴム70～10重量%からなる熱可塑性エラ

10

20

30

40

50

ストマー組成物が提供される。

【0011】以下、本発明の熱可塑性エラストマー組成物について詳細に説明する。本発明の組成物は（A）熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性ポリアミドエラストマー30～90重量%、好ましくは40～80重量%および（B）ガラス転移温度が25℃以下の架橋ゴム状弾性体コア層と分子中にエポキシ基またはカルボキシル基の少なくとも1種の官能基を含有するガラス転移温度が25℃以下の共重合体シェル層からなるコアシェル型のゴム70～10重量%、好ましくは60～20重量%とからなる。（A）と（B）の割合が、上記をはずれて、（A）が過小になると組成物の加工性が低下し、逆に、（A）が過多になると柔軟化の効果とゴム弾性付与効果が低下する。

【0012】本発明で使用する熱可塑性コポリエステルエラストマーは、ポリエステルとポリエーテルの繰り返し単位、ポリエステル、（ポリ）ラクトンとポリエーテルの繰り返し単位またはポリエステルとポリアミドエーテルの繰り返し単位からなるランダムおよびマルチブロックコポリエステルであり、コポリエーテルエラストマー、（ポリ）ラクトン変性コポリエーテルエラストマーおよびコポリエーテルイミドエラストマーが包含される。

【0013】適切な熱可塑性コポリエーテルエラストマーおよび（ポリ）ラクトン変性コポリエーテルエラストマーは、従来から採用されているエステル化／重縮合法により、（i）少なくとも一種のジオール、（ii）少なくとも一種のジカルボン酸、（iii）少なくとも一種の長鎖エーテルグリコールおよび、必要に応じて、（iv）少なくとも一種のラクトンまたはポリラクトンから製造される。

【0014】コポリエーテルエラストマーおよびその（ポリ）ラクトン変性物の製造に使用されるジオール（i）は、飽和および不飽和の脂肪族および脂環式ジヒドロキシ化合物ならびに芳香族ジヒドロキシ化合物を包含する。これらのジオールは、好ましくは低分子量、すなわち約300以下の分子量を有する。脂肪族および脂環式ジオールの具体例としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-メチルプロパンジオール、2, 2-ジメチルプロパンジオール、ヘキサジオール、デカンジオール、2-オクチルウンデカンジオール、1, 2-, 1, 3-および1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 2-, 1, 3-および1, 4-シクロヘキサジメタノール、ブチンジオール、ヘキセンジオールなどの2ないし15個の炭素原子をもつジオールが挙げられる。特に好ましいジオールは1, 4-ブタンジオール、および1, 4-ブタンジオールとヘキサジオールまたはブチンジオールとの混合物である。芳香族ジオールの具体例としては、レゾルシノール、ハイドロキノン、1, 5-

ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス（p-ヒドロキシフェニル）メタンおよび2, 2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパンなどの6～19個の炭素原子をもつジオールが挙げられる。

【0015】特に好適なジオールは、2ないし8個の炭素原子を有する飽和脂肪族ジオールおよびそのような飽和脂肪族ジオールの混合物、ならびにそのような飽和脂肪族ジオールと不飽和ジオールとの混合物である。二種以上のジオールを使用する場合、ジオール全量を基準として少なくとも約60モル%、特に少なくとも80モル%を同一のジオールが占めることが好ましい。最も好適なジオール混合物は1, 4-ブタンジオールが過半量を占めるものである。

【0016】前記コポリエーテルエラストマーおよびその（ポリ）ラクトン変性物の製造に用いるのに好適なジカルボン酸（ii）は脂肪族、脂環式および／または芳香族ジカルボン酸を包含する。これらのジカルボン酸は低分子量のもの、すなわち、約350以下の分子量を有するものが好ましいが、より高分子量のもの、とりわけダイマー酸も使用することができる。

【0017】脂肪族および脂環式ジカルボン酸の代表例としては、セバシン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸、シュウ酸、アゼライン酸、ジエチルマロン酸、アリルマロン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、2-エチルスベリン酸、テトラメチルコハク酸、シクロペンタンジカルボン酸、デカヒドロ-1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビスシクロヘキシルジカルボン酸、デカヒドロ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキサンカルボン酸）、3, 4-フランジカルボン酸、および1, 1-シクロブタンジカルボン酸、ならびにこれらのダイマー酸が挙げられる。これらの中でも、シクロヘキサジカルボン酸、セバシン酸、グルタル酸およびアジピン酸が好ましい。

【0018】芳香族ジカルボン酸の代表例としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ビー安息香酸、例えばビス（p-カルボキシフェニル）メタン、オキシビス（安息香酸）、エチレン-1, 2-ビス（p-オキシ安息香酸）などの2個のベンゼン核を有する置換ジカルボキシ化合物、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-スルホニルジ安息香酸、およびこれらのハロおよび炭素数1～12のアルキル、アルコキシ、およびアリアル基置換誘導体を包含する。なお、発明の目的達成が阻害されない限り、芳香族ジカルボン酸に他の芳香族カルボン酸、例えば、p-（β-ヒドロキシエトキシ）安息香酸のようなヒドロキシ酸を

併用することができる。

【0019】前記コポリエーテルエステルエラストマーおよびその(ポリ)ラクトン変性物の製造に用いられるジカルボン酸の中では、芳香族ジカルボン酸および二種以上の芳香族ジカルボン酸の混合物、ならびに芳香族ジカルボン酸と脂肪族および/または脂環式ジカルボン酸との混合物が好ましく、芳香族ジカルボン酸単独が特に好ましい。芳香族ジカルボン酸の中でも、8〜16個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸、とりわけ、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸のようなベンゼンジカルボン酸ならびにこれらのジメチルエステルが好適であって、テレフタル酸ジメチルが最良である。ジカルボン酸またはそのエステルの混合物を使用する場合、ジカルボン酸の全量に基いて少くとも約60モル%、特に少くとも約80モル%が同一のジカルボン酸であることが好ましい。とりわけ、テレフタル酸ジメチルがジカルボン酸混合物の約60モル%以上を占めるものが最良である。

【0020】熱可塑性コポリエーテルエステルエラストマーおよびその(ポリ)ラクトン変性物の製造に用いる長鎖エーテルグリコール(iii)は、好ましくは約400〜約12,000の分子量を有するポリ(オキシアルキレン)グリコールおよびコポリ(オキシアルキレン)グリコールである。好適なポリ(オキシアルキレン)単位は、約900〜約4,000の分子量を有し、そして側鎖を除き約1.8〜約4.3の炭素対酸素比を有する長鎖エーテルグリコールから誘導される。

【0021】適切なポリ(オキシアルキレン)グリコールの代表例として、ポリ(エチレンエーテル)グリコール、ポリ(プロピレンエーテル)グリコール、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール、エチレンオキシド末端キャップポリ(プロピレンエーテル)グリコールおよび過半量がポリ(エチレンエーテル)骨格のコポリ(プロピレンエーテル-エチレンエーテル)グリコールを包含するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムまたはブロック共重合体、および、テトラヒドロフランと、少量の、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはメチルテトラヒドロフラン等の第2の単量体(炭素対酸素比が約4.3を超えない割合で使用される)とのランダムまたはブロック共重合体を挙げることができる。ホルムアルデヒドと、例えば1,4-ブタンジオールおよび1,5-ペンタンジオールなどのジオールを反応させて製造されるポリホルマールグリコールも有用である。特に好ましいポリ(オキシアルキレン)グリコールはポリ(プロピレンエーテル)グリコール、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールおよび過半量がポリエチレンエーテル骨格のコポリ(プロピレンエーテル-エチレンエーテル)グリコールである。

【0022】必要に応じてこれらのコポリエーテルエステルに一種または二種以上のラクトンまたはポリラクト

ン(iv)を配合することができる。この種の(ポリ)ラクトン変性コポリエーテルエステルエラストマーは米国特許第4,569,973号明細書に開示されている。

【0023】本発明で使用するのに適当なラクトン(i v)としては、ε-カプロラクトンが特に好ましいが、α, β, γ, δまたはε位でメチル基またはエチル基などの低級アルキル基で置換されている置換ラクトンを使用することもできる。また、本発明で使用するコポリエーテルエステルのブロック単位としてホモポリマーまたはそのモノマーと他の共重合可能なモノマーとの共重合体およびヒドロキシ末端停止ポリラクトンを含むポリラクトンを使用することができる。

【0024】一般的に、適切なコポリエーテルエステルエラストマーおよびその(ポリ)ラクトン変性物は、該コポリエーテルエステルまたは(ポリ)ラクトン変性物中における(iii)長鎖エーテルグリコール成分の量または(iii)長鎖エーテルグリコール成分と(iv)ラクトン成分との合計量が約5〜約80重量%のものである。より好ましい組成物は(iii)長鎖エーテルグリコール成分の量または該(iii)成分と(iv)ラクトン成分との合計量が約10〜約50重量%のものである。

【0025】本発明において使用されるポリエーテルイミドエステルエラストマーは一種または二種以上のジオール、一種または二種以上のジカルボン酸および一種または二種以上の高分子量ポリオキシアルキレンジイミドジ酸から製造することができる。かかるポリエーテルイミドエステルエラストマーの製造については米国特許第4,556,705号明細書に記載されている。

【0026】本発明において使用されるポリエーテルイミドエステルエラストマーは、ポリエステル製造のために慣用される方法、例えばエステル化および縮合反応によってランダムまたはブロック共重合体を生成するような手法によって製造することができる。従って、ポリエーテルイミドエステルは一般にジオールおよび酸の反応生成物として特徴づけることができる。

【0027】本発明において使用される好ましいポリエーテルイミドエステルエラストマーは(i)一種または二種以上の炭素数2〜15の脂肪族または脂環式ジオール、(ii)一種または二種以上の脂肪族、脂環式または芳香族ジカルボン酸またはそれらのエステル誘導体、および(iii)一種または二種以上のポリオキシアルキレンジイミドジ酸から製造することができる。ポリオキシアルキレンジイミド酸の使用量は一般に得られるポリエーテルイミドエステルの所望の性質によって左右される。一般に、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸(iii)対ジカルボン酸(ii)の重量比は約0.25〜約2.0、好ましくは約0.4〜約1.4の範囲である。

【0028】上記ポリエーテルイミドエステルの製造に使用するジオール(i)は飽和および不飽和の脂肪族および脂環式ジヒドロキシ化合物ならびに芳香族ジヒドロ

10

20

30

40

50

7

キシ化合物を包含する。これらのジオールは低分子量、すなわち約250またはそれ以下の分子量をもつものが好ましい。

【0029】特に好ましいジオールは飽和脂肪族ジオール、それらの混合物および一種または二種以上の飽和脂肪族ジオールと一種または二種以上の不飽和脂肪族ジオールとの混合物（ただし、各ジオールは2～8個の炭素原子を有する）である。二種以上のジオールを使用する場合には、全ジオール含量に基づいて少なくとも約60モル%、より好ましくは少なくとも80モル%が同一のジオールであることが好ましい。特に好ましいジオールは1, 4-ブタンジオールを主成分とするものであって、最も好ましいジオールは1, 4-ブタンジオール単独である。

【0030】上記ポリエーテルイミドエステルの製造に使用するジカルボン酸(ii)は脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸およびそれらのエステル誘導体の中から選ばれる。好ましいジカルボン酸は約300より低い分子量をもつもの、または、炭素数4～18のものが好ましい。しかしながら、より高分子量のジカルボン酸、特にダイマー酸も使用することができる。

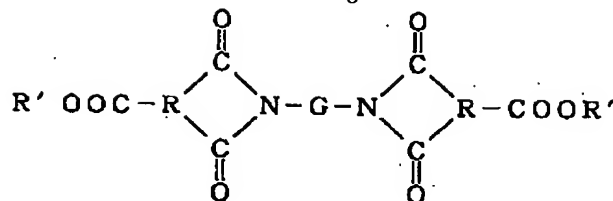
【0031】ポリエーテルイミドエステルの製造に用いる脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸の中では芳香族ジカルボン酸および二種以上の芳香族ジカルボン酸の混合物、ならびに芳香族ジカルボン酸と脂肪族および/または脂環式ジカルボン酸との混合物が好ましく、芳香族ジカルボン酸単独が特に好ましい。芳香族ジカルボン酸の中でも、8～16個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸、とりわけ、フタル酸、テレフタル酸およびイソフタル酸のようなベンゼンジカルボン酸ならびにこれらのジメチルエステルが好適であって、テレフタル酸ジメチルが最良である。

【0032】上記ポリエーテルイミドエステルの製造に用いるポリオキシアルキレンジイミドジ酸(iii)は平均分子量が約700より大、好ましくは約900より大である高分子量のジ酸である。これらのジ酸は2個の隣接するカルボキシル基または酸無水物基、さらに別のカルボキシル基（この別のカルボキシル基はエステル化し得るものでなければならず、かつ、好ましくはイミド化し得ないものである）を含有する一種または二種以上のトリカルボン酸化合物を高分子量ポリオキシアルキレンジアミンでイミド化することによって製造される。

【0033】一般に、ポリエーテルイミドエステルの製造に有用なポリオキシアルキレンジイミドジ酸は次式で表わされる。

【化1】

8



【0034】（式中、各Rは三価の有機基、好ましくは炭素数2～20の脂肪族、脂環式または芳香族三価有機基であって、各Rは同一でも相違してもよく、各R'は水素または一価有機基、好ましくは炭素数1～8の脂肪族基および脂環式基ならびに炭素数6～12の芳香族基の中から選ばれた一価有機基、例えばフェニル基であり、最も好ましくはR'は水素である。各R'は同一であっても互に相違してもよい。Gは約600～約12,000、好ましくは約900～約4,000の平均分子量および約1.8～約4.3の炭素/酸素比をもつ長鎖エーテルグリコールの両末端（またはできる限り末端に近い）ヒドロキシ基の除去後に残留する基である。）

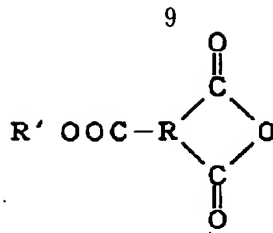
【0035】上記ポリオキシアルキレンジイミドジ酸の製造に用いるポリオキシアルキレンジアミンは長鎖エーテルグリコールから製造される。代表的な長鎖エーテルグリコールはポリ（エチレンエーテル）グリコール、ポリ（プロピレンエーテル）グリコール、ポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール、ポリエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダムまたはブロック共重合体、例えばプロピレンオキシド末端ポリ（エチレンエーテル）グリコール、およびテトラヒドロフラン（グリコール中の炭素/酸素のモル比が約4.3を超えない範囲で使用される）と少量のメチルテトラヒドロフランのような第二の単量体とのランダムまたはブロック共重合体を包含する。特に好ましいポリ（アルキレンエーテル）グリコールはポリ（プロピレンエーテル）グリコールおよびポリ（プロピレンエーテル）グリコールまたはプロピレンオキシドで末端閉止されたポリ（エチレンエーテル）グリコールである。

【0036】一般に、有用なポリオキシアルキレンジアミンは約500～約12,000、好ましくは約900～約4,000の平均分子量を有する。

【0037】ポリオキシアルキレンジイミドジ酸の製造に用いるトリカルボン酸化合物は、さらに追加の別のカルボキシル基を含むほぼ任意のカルボン酸無水物または酸無水物基の代わりに2個の隣接するイミド形成性カルボキシル基を含む対応する酸であり得る。これらの酸は単独または混合物のいずれであってもよい。追加の別のカルボキシル基はエステル化し得るものでなければならず、かつ好ましくは実質的にイミド化し得ないものである。

【0038】トリカルボン酸化合物は次式で表わされる。

【化2】



【0039】(式中、各Rは三価の有機基、好ましくは炭素数2～20の脂肪族、脂環式または芳香族三価有機基であって、各Rは同一でも相違してもよく、各R'は水素または一価有機基、好ましくは炭素数1～8の脂肪族基および脂環式基ならびに炭素数6～12の芳香族基の中から選ばれた一価有機基、例えばフェニル基であり、最も好ましくはR'は水素である。各R'は同一であっても互に相違してもよい。最も好ましいトリカルボン酸化合物は無水トリメリト酸である。

【0040】ポリエーテルイミドエステル製造に用いる各成分の割合は格別限定されないが、ジオール(i)はジカルボン酸(ii)およびポリオキシアルキレンジイミドジ酸(iii)の合計モル数に基づいて、好ましくは少なくともモル当量、より好ましくはモル過剰、最も好ましくは少なくとも150%使用する。酸成分〔(ii) + (iii)〕に対してモル過剰のジオールを用いることによってエステル化/縮合中に生ずるジオールの損失を補償して最良の収率が得られる。

【0041】ジカルボン酸(ii)とポリオキシアルキレンジイミドジ酸(iii)との割合も格別限定されないが、(ii)/(iii)重量比は、好ましくは約0.25～約2、より好ましくは約0.4～約1.4である。特に好ましい両者の割合は、使用するポリオキシアルキレンジイミドジ酸の種類および得られるポリエーテルイミドエステルに所望される物理的および化学的性質に依存して決定される。一般に、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸(iii)/ジカルボン酸(ii)の重量比が低いほど、得られる重合体の強度、結晶性および加熱撓み性能は優れたものとなる。逆に、(iii)/(ii)重量比が高いほど、得られる重合体の可撓性、引張歪および低温耐衝撃性能が優れたものとなる。

【0042】本発明で用いる好ましいポリエーテルイミドエステルは、随意に40モル%までの他のジカルボン酸を含んでもよいジメチルテレフタレート、随意に40モル%までの他の飽和または不飽和脂肪酸または脂環式ジオールを含んでもよい1,4-ブタンジオール、ならびに約600～約12,000、好ましくは約900～約4,000の分子量をもつポリオキシアルキレンジアミンおよび無水トリメリト酸から製造されたポリオキシアルキレンジイミドジ酸の反応生成物からなる。最も好ましいポリエーテルイミドエステルは、上記のようにして得られる反応生成物において、ジオールとして1,4-ブタンジオールのみ、ジカルボン酸として

10

ジメチルテレフタレートのみをそれぞれ用いて得られるものである。

【0043】本発明で使用される熱可塑性コポリアミドエラストマーは、ポリエステルとポリアミドの繰り返し単位からなるランダムまたはマルチブロック共重合体であるコポリエステルアミドエラストマーと、ポリエーテルエステルとポリアミドの繰り返し単位からなるランダムまたはマルチブロック共重合体であるコポリエーテルエステルアミドエラストマーとに大別される。

【0044】本発明で使用されるコポリエステルアミドエラストマーは、(1)(イ)炭素数6～12のアミノカルボン酸、(ロ)炭素数6～12のラクタムおよび(ハ)炭素数4～12のジカルボン酸と炭素数4～12のジアミンとからなるナイロン塩から選ばれた少なくとも一種のポリアミド形成性化合物と(2)炭素数4～54のジカルボン酸と(3)ポリカプロラクトンポリオールとを反応させて得られる。

【0045】上記炭素数6～12のアミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノカプリル酸、8-アミノカプリン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノペラルゴン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などが挙げられるが、特に6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸が好ましい。炭素数6～12のラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタムなどが挙げられるが、特にカプロラクタム、ラウリルラクタムが好ましい。炭素数4～12のジカルボン酸と炭素数4～12のジアミンからなるナイロン塩としては、アジピン酸-ヘキサメチレンジアミン塩、セバシン酸-ヘキサメチレンジアミン塩、イソフタル酸-ヘキサメチレンジアミン塩、テレフタル酸-トリメチルヘキサメチレンジアミン塩などが挙げられる。

【0046】炭素数が4～54のジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、およびコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ならびにこれらのダイマー酸が挙げられる。特に、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸、およびこれらのダイマー酸が好ましい。

【0047】ポリアミド形成性化合物およびジカルボン酸とともに用いるポリカプロラクトンポリオールとしては、平均分子量200～10,000のポリカプロラク

トンポリオールが好ましい。ポリカプロラクトンポリオールの分子量が10,000より大きいと、ポリカプロラクトンポリオールの欠点が露呈する。一つの好ましいポリカプロラクトンポリオールとしては、平均分子量が200~10,000のポリカプロラクトンジオール70~99.9重量%と平均分子量200~10,000の3以上の官能基を有するポリカプロラクトンポリオール0.1~30重量%との混合物が挙げられる。3以上の官能基を有するポリカプロラクトンポリオールの割合が0.1重量%未満ではその効果が発現せず、また、30重量%を超えると製造時にゲル化し易い。

【0048】上記のコポリエステルアミドエラストマーは、開始剤、ε-カプロラクトンまたは6-オキシカプロン酸、ポリアミド形成性化合物およびジカルボン酸の反応によって製造される。その製造方法としては、次の方法が挙げられる。

(A) 開始剤にε-カプロラクトンを開環付加してポリカプロラクトンジオールとし、このポリカプロラクトンジオール、ポリアミド形成性化合物およびジカルボン酸との重縮合反応により製造する方法。

(B) ポリアミド形成性化合物とジカルボン酸とを反応させてジカルボン酸ポリアミドとし、このジカルボン酸ポリアミドと上記(A)のポリカプロラクトンジオールとの重縮合反応により製造する方法。

(C) 上記(B)のジカルボン酸ポリアミドと開始剤およびε-カプロラクトンとの開環-重縮合反応により製造する方法。

(D) 開始剤、ε-カプロラクトン、ポリアミド形成性化合物およびジカルボン酸との開環-重縮合反応により製造する方法。

ポリカプロラクトンポリオール混合物を用いる場合は上記の製造方法において、ジオールの代わりにポリオール混合物を用いればよい。

【0049】開始剤の例としては一般式 $\text{HO} \cdot \text{R} \cdot \text{OH}$ で示されるジオールが挙げられる。但し、Rは1~2個の芳香環を有する芳香族炭化水素基、4~37の炭素数を有する脂環式炭化水素基、1~30の炭素数を有する飽和または不飽和脂肪族基、平均分子量200~6,000のポリエステルポリオール残基または平均分子量200~6,000のポリアルキレングリコール残基である。

【0050】本発明で使用されるコポリエーテルエステルアミドエラストマーは連鎖末端に水酸基を有するポリエーテルとポリアミドとの縮合反応により合成される。連鎖末端に水酸基を有するポリエーテルとしては、連鎖または分岐ポリオキシアルキレングリコール、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールまたはこれらの混合物、あるいはこれらの化合物から誘導体されたコポリエーテルである。上記ポリエーテルの平均分

子量は一般に200~6,000、好ましくは400~3,000である。全成分重量に基づくポリオキシアルキレングリコールの重量の割合は、通常5~85%、好ましくは10~50%である。

【0051】コポリエーテルエステルアミドエラストマーの合成に用いるポリアミドとしては、炭化水素連鎖の炭素数が4~14であるラクタムまたはアミノ酸、例えばカプロラクタム、エナントラクタム、ドデカラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム、11-アミノウンデカン酸または12-アミノドデカン酸を出発物質とするもの、ジカルボン酸とジアミンとの縮合生成物、例えばヘキサメチレンジアミンとアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸および1,12-ドデカン二酸との縮合生成物およびノナメチレンジアミンとアジピン酸との縮合生成物であるナイロン6-6, 6-9, 6-10, 6-12および9-6などがある。

【0052】ポリアミドの合成反応において連鎖制限剤として使用される二酸は、同様にカルボン酸を末端に有するポリアミドの生成を可能にするが、二酸としては、ジカルボン酸、好ましくは炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸およびドデカンジ酸が挙げられる。脂環式または芳香族二酸も使用可能である。これらの二酸は、現在重縮合反応の分野において用いられている公知の計算方法に従って所望の平均分子量を有するポリアミドを得るのに必要な量よりも過剰となる量である。ジカルボン酸ポリアミドの平均分子量は通常300~15,000、好ましくは800~5,000である。

【0053】コポリエーテルエステルアミドエラストマーを製造するための重縮合反応は、触媒の存在下において攪拌しながら、0.05~5mmHg程度の高真空下、使用した成分の融点よりも高い温度で行う。この温度は、反応成分が流動状態に維持されるように選択する。すなわち、一般に100~400℃、好ましくは200~300℃である。反応時間はポリオキシアルキレングリコールに依存するが、一般に10分~10時間の範囲、好ましくは1~7時間である。反応時間は、成形可能なおよび/または押出し可能なプラスチック材料に要求される所望性質を有する生成物を得るのに必要な最終的な粘度が得られるように十分長くなければならない。所望の生成物を得るために、最適条件下で重縮合反応が起るように、カルボン酸基と水酸基とは実質的に等モルでなければならない。

【0054】本発明の熱可塑性エラストマー組成物に用いられるもう一つの成分である(B)コアシェル型のゴムは、ガラス転移温度が25℃以下、好ましくは0℃以下の架橋ゴム状弾性体コア層および共重合体シェル層からなる。コア層および/またはシェル層が上記の範囲をはずれると、柔軟化の効果が著しく低下する。

【0055】本発明の熱可塑性エラストマー組成物に用いられるもう一つの成分である(B)コアシェル型ゴムとしては、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴムなどのジエン系ゴム、またはエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ターポリマーゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴムなどの非ジエン系ゴムまたは水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴムなどの水素化ゴムを挙げることができる。コア層およびシェル層、いずれも、独立してこれらのゴムの中から選ぶことができるが、ガラス転移温度が25℃以下となるように重合体組成を選定しなければならない。これらの中でも、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエンゴムおよびクロロプレンゴムなどの共役ジエンを主成分とするゴム、ならびにメタクリル酸アルキルまたはアクリル酸アルキルを主成分とするアクリルゴムが好ましい。

【0056】本発明の架橋ゴム状弾性体コア層とはコア層を構成している高分子が互いに網目上に架橋されているものであり、良溶媒に不溶となる成分量で表わすゲル量を指標とすれば、ゲル量が70重量%以上、好ましくは80重量%以上である。コア層のゲル量が過小であると圧縮永久歪性が大きく、ゴム弾性付与効果が低下する。

【0057】コア層のゴムは、好ましくは、共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルもしくは(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルを主成分とし、必要に応じてこれらと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体および架橋性単量体から形成される。コア層ゴムの形成に用いる単量体組成は、単量体合計重量に基づき、(i)共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルもしくは(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル50~100重量%、(ii)共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体50~0重量%および(iii)架橋性単量体を用いるときは、架橋性単量体0.01~10重量%からなる。共役ジエンとしては1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。

【0058】(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数1~18のアルキル基をもつものが用いられ、そのような(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルペンチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-

エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、n-ドデシル(メタ)アクリレート、n-オクタデシル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、中でも、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレートが好ましい。

10 【0059】また、(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキルエステルとしては、炭素数1~18のアルコキシ置換基を有する炭素数1~18のアルキル基をもつものが用いられ、そのような(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(n-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(n-ブトキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(n-プロポキシ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(n-ブトキシ)プロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

20 【0060】必要に応じて、共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルエステルもしくは(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキルエステルと共重合せしめる単量体としては、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、3-シアノプロピル(メタ)アクリレート、4-シアノブチル(メタ)アクリレートなどのシアノ置換アルキル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートのようなアミノ置換アルキル(メタ)アクリレート、1,1,1-トリフルオロエチル(メタ)アクリレートのような含フッ素系(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのような水酸基置換アルキル(メタ)アクリレート、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビニルまたはアリルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのビニルアミドおよびエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。

40 【0061】架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルベンゼンなどの芳香族化合物、ジアリルフタレート、ジアリルフマレートなどのエステル化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリ

レート、アリルメタクリレート、ビニルメタクリレートなどのアクリル酸エステルなどの分子内に複数個の二重結合を有する単量体が挙げられる。

【0062】本発明の共重合体シェル層は本質的に流動性を有する成分であり、コポリエラストマーとコアシェル型のゴムを熔融混合した際に、ゴム成分に流動性を与えコポリエラストマーマトリクス中に分散しやすくする効果を有する。すなわち、本発明のコアシェル型のゴムはエポキシ基およびカルボキシル基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有する共重合体シェル層を有し、これらの官能基が熔融混合の場合、ゴム成分を容易にコポリエラストマーマトリクス中に微細に分散しやすくする効果を奏する。これは、これらの官能基がコポリエラストマー分子と反応してグラフト体を形成してゴム成分とコポリエラストマー成分の界面の相溶性を高めるためと推定される。

【0063】シェル層を形成する好ましいゴムは、共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルもしくは(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキルを主成分とし、これらと共重合可能なエポキシ基またはカルボキシル基含有エチレン不飽和単量体および、必要に応じてこれらと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体から形成される。シェル層ゴムの形成に用いる単量体組成は、

(i) 共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルもしくは(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキル50～99.9重量%、(ii) エポキシ基またはカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体0.1～15重量%および(iii) 共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体0～49.9重量%からなる。

【0064】シェル層ゴムの形成に用いる共役ジエンならびに(メタ)アクリル酸アルキルおよび(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキルとしては、コア層ゴムの形成に用いられる単量体と同様な単量体を用いることができる

【0065】エポキシ基またはカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、エポキシ基およびカルボキシル基の中から選ばれた少なくとも一種の官能基を含有する共重合可能なエチレン性不飽和単量体であれば、格別限定されるものではないが、好ましいエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、および下記に示す化合物などが挙げられる。これらの中でもグリシジル(メタ)アクリレートおよびアリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

【0066】3, 4-エポキシヘキサヒドロベンジル(メタ)アクリレート
4-グリシジルオキシ-3, 5-ジメチルベンジル(メタ)アクリレート
2-(4'-グリシジルオキシフェニル)-2-[4'-(メタ)アクリロキシエチルオキシフェニル]プロパ

ン

2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸グリシジルエステル

2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸グリシジルエステル

2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル

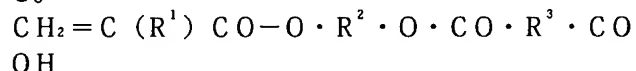
2-(メタ)アクリロイルオキシエチルテレフタル酸グリシジルエステル

10 2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロテレフタル酸グリシジルエステル

3, 4-エポキシヘキサヒドロベンジル(メタ)アクリルアミド

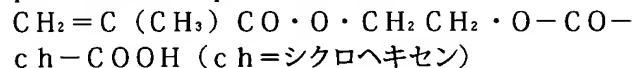
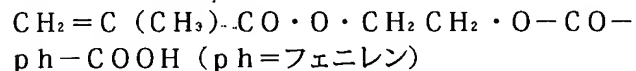
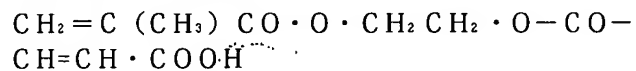
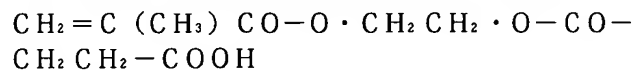
4-グリシジルオキシ-3, 5-ジメチルベンジル(メタ)アクリルアミド

【0067】また、シェル層ゴムの形成に用いられる好ましいカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ペンチン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノおよびジカルボン酸が挙げられる。さらに、ジカルボン酸の酸無水物基または下記の一般式で示されるモノアルキルエステル、モノアミド類も使用することができる。



(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数2～6のアルキレン基、 R^3 はフェニレン基、シクロヘキシレン基、炭素数2～6のアルキレン基または2価の不飽和炭化水素基を表わす。)

30 【0068】そのような化合物の具体例としては



などがあり、さらにコハク酸モノ(メタ)アクリロオキシエステル、マレイン酸モノ(メタ)アクリロオキシエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロオキシエステル、ヘキサヒドロフタル酸(メタ)アクリロオキシエステル、コハク酸モノ(メタ)アクリロオキシプロピルエステル、マレイン酸モノ(メタ)アクリロオキシプロピルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロオキシプロピルエステル、ヘキサヒドロフタル酸モノ(メタ)アクリロオキシプロピルエステル、アジピン酸モノ(メタ)アクリロオキシエチルエステル、およびマロン酸モノ(メタ)アクリロオキシエチルエステルなどが挙げられる。これらカルボキシル基を含有するビニル

単量体の中ではアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0069】必要に応じて、共役ジエンまたは（メタ）アクリル酸アルキルエステルまたは（メタ）アクリル酸アルコキシ置換アルキルエステルおよびエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体および／またはジカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体と共重合せしめる単量体としては、コア層ゴムの形成に任意単量体成分として用いられる前記と同様なエチレン性不飽和単量体が用いられる。

【0070】特に、エチレン性不飽和単量体として、エポキシ基やカルボキシル基以外の官能基を有するエチレン性不飽和単量体、例えば、アミノ基含有エチレン性不飽和単量体またはヒドロキシル基含有エチレン性不飽和単量体を共重合することによって、シェル層ゴム中にアミノ基またはヒドロキシル基のような官能基を導入することもできる。

【0071】アミノ基含有エチレン性不飽和単量体としては、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジブチルアミノエチルメタクリレート、ジブチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノブチルメタクリレート、ジヘキシルアミノエチルメタクリレート、ジオクチルアミノエチルメタクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体や２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジンなどのアミノ基含有エチレン性不飽和単量体が挙げられる。これらアミノ基含有エチレン性不飽和単量体の中ではジエチルアミノエチルメタクリレート、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジンが好ましい。

【0072】ヒドロキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体が挙げられる。

【0073】本発明のコアシェル型のゴムの製造法としては例えば、下記二つの方法が挙げられる。

（１）ⅠとⅡのゴムを混練しながらⅠのゴムのみを架橋させるような加硫剤を添加してⅡのゴムの中にⅠの架橋ゴムが分散している構造を作り、Ⅰをコア層、Ⅱをシェル層とする。

（２）多段添加乳化重合により、架橋ゴム状弾性体コアラテックスを作成後、コア層の周囲に共重合体シェル層を形成させたコアシェル型ラテックスを調製する。その後、ラテックスを凝固乾燥してコアシェル型のゴムとする。

（２）の方法が製造の難易度からみてより好ましいが、本発明の目的に合致する限りこの方法に限定されるものではない。

【0074】本発明のコアシェル型のゴムは、好ましくは１０～８０重量％、より好ましくは２０～７０重量％

のコア層と好ましくは２０～９０重量％、より好ましくは３０～８０重量％のシェル層よりなる。上記をはずれて、コア層が過小になるとゴム弾性付与効果が低下し、逆に過多になるとコアシェル型のゴムの流動性が低下してゴムを微細に分散させるのが困難になる。

【0075】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマーと上記コアシェル型ゴムを軟化温度以上ないし熔融温度以下に混練して調製される。混練は、一般に１００～２８０℃、好ましくは１４０～２５０℃において約１～３０分間行う。本発明の組成物を調製するための混練は充分な剪断力下で実施することが好ましく、適した混練装置として単軸押出機、二軸押出機、ブス（Bus）型コニーダー、バンバリーミキサー、ファーレル（Farrell）型連続ミキサー、ＫＣＫ型ミキサーなどが挙げられる。ゴム成分およびエラストマー成分の混練装置への添加は、予めゴム成分とエラストマー成分をブレンドして投入または各々の成分を別々に計量して同時に投入しても良く、或いは混練装置に一方もしくは両方の成分を分割して添加または逐次に添加してもよい。

【0076】かくして、熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマーがコアシェル型のゴムとともに熔融混合され、コアシェル型のゴム成分が、シェル層の官能基との反応によりゴム成分を架橋し得る化合物により動的架橋されて、熱可塑性コポリエステルまたは熱可塑性コポリアミドエラストマーのマトリクスに分散する。

【0077】本発明の組成物には、種々の添加剤を添加することができる。そのような添加剤の例としては、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、カーボン繊維などの充填剤および補強剤；カーボンブラック、群青、酸化チタン、亜鉛華、べんがら、紺青、アゾ顔料、ニトロソ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料などの着色剤；プロセスオイルまたはエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ２－エチルヘキシルホスフェート、トリメリット酸エステル、アジピン酸ジオクチル、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、エポキシ脂肪酸エステルなどの可塑剤；およびフェニレンジアミン系、イシダゾール系およびヒンダードフェノール系の酸化防止剤が挙げられる。添加剤は、予めコポリエステルエラストマーもしくはコポリアミドエラストマーまたは上記コアシェル型ゴム中にブレンドしておくか、これらのゴ

ムの混練下に添加するかまたは調製後の組成物に混合して入れることもできる。

【0078】

【実施例】以下、実施例について本発明の熱可塑性エラストマー組成物を具体的に説明する。以下の実施例および比較例においては特にことわりがない限り、JISK-6301に準じて測定を実施した。また、使用した樹脂材料、動的架橋剤および添加剤は各実施例において略号で表わしたが、詳細は以下のとおりである。

コポリエステルエラストマー

COPE1：デュポン(Du pont)社製ハイトレル(Hytrel)5557

COPE2：ジェネラル・エレクトリック(GB)社製ローモド(Lomod)XB0125

コポリアミドエラストマー

CAPA：アトケム(Atechem)社製ペバックス(Pebax)5533SA00

【0079】動的架橋剤

架橋剤1：ブタンテトラカルボン酸

架橋剤2：ビスフェノールSジグリシジルエーテル

架橋剤3：ジシアンジアミド

添加剤

老化防止剤：イルガノックス1010

【0080】コアシェル型のゴムの製造

(1) 架橋ゴム状弾性体コアラテックス(C1)の作成
内容積13リットルのオートクレーブを用い、ブタジエン65部とアクリロニトリル35部とをイオン交換水200部中にて、乳化剤、キレート剤、硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムおよびt-ブチルメルカプタンを用いて、下記の条件で乳化重合を行なった。重合温度40℃で6時間、さらに50℃で8時間反応を行ない、固形分濃度が33.7%コアラテックス(C1)を得た。重合転化率は98.9%に達した。コアラテックスの一部を取り出して、硫酸マグネシウム水溶液で塩析凝固し、約60℃で真空乾燥してコア成分ゴムを得た。得られたコア成分ゴム0.5gを細断してメチルエチルケトン100mlを加え、25℃で一昼夜放置した。不溶分を200メッシュ金網で濾過後、約60℃で真空乾燥してゲル成分の重量を秤量した。ゲル量は95重量%を示した。

【0081】(2) 架橋ゴム状弾性体コアラテックス(C2)の作成

内容積2リットルのガラス製重合反応器内で、ブチルアクリレート98部とアリルメタアクリレート2部とをイオン交換水200部中にて、下記の条件で乳化重合を行なった。重合反応器にイオン交換水160部およびキレート剤を仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。初めに、イオン交換水に乳化剤、キレート剤および硫酸ナトリウムを溶解し、攪拌しながらモノマー100部とPMHP0.03部を添加してモノマーエマルジ

ョンを作成した。次に、イオン交換水10部にSFSとFrostFeを溶解して活性水溶液を作成した。重合反応器にモノマーエマルジョンの10重量%を添加後、攪拌しながらパラメンタンハイドロパーオキサイド(PMHP)0.005部と活性水溶液の10重量%を添加して反応させた。1時間後から、残りのモノマーエマルジョンを3時間かけて連続添加した。また、活性水溶液は4時間かけて連続添加した。添加終了後、さらに後反応を3時間行ない、固形成分濃度が33.5%のコアラテックス(C2)を得た。重合温度は10~15℃で推移させた。重合転化率は98.5%であった。コアラテックス(C2)の一部を前記と同様に処理して、ゲル量を測定したところ92重量%であった。

【0082】(3) コアシェル型のゴム(CS1-1)の作成

内容積2リットルのガラス製重合反応器内で、コアラテックス(C1)127.2部の存在下にブチルアクリレート97部とグリシジルメタアクリレート3部とをイオン交換水200部中にて、下記の条件で乳化重合を行なった。予め、重合反応器にイオン交換水160部、キレート剤およびコアラテックス130部を仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。次にイオン交換水に乳化剤、キレート剤、硫酸ナトリウムを溶解し、攪拌しながらモノマー100部、PMHP0.03部およびt-ブチルメルカプタン0.12部を添加してモノマーエマルジョンを作成した。また、イオン交換水SFSとFrostFeを溶解して活性水溶液を作成した。重合反応器にモノマーエマルジョンの10重量%を添加後、攪拌しながらPMHP0.005部と活性水溶液の10重量%を添加して反応させた。1時間後から、残りのモノマーエマルジョンを3時間かけて連続添加した。また、活性水溶液は4時間かけて連続添加した。添加終了後、さらに反応を3時間行ない、コアシェル構造ラテックスを得た。重合温度は10~15℃で推移させた。重合転化率は97.8%であった。コアシェル構造ラテックスを前記と同様に凝固乾燥してコアシェル型のゴム(CS1-1)を得た。CS1-1のコア層とシェル層の比率は重量比で3:7になっている。CS1-1のゲル量は1重量%未満であった。但し、濾過したメチルエチルケトン溶液は白濁しており、かなり微細なゲル状物が分散していると推定される。

【0083】(4) シェル層部分の共重合体作成

CS1-1の乳化重合処方からコアラテックスのみを除去して同様に重合し、前記と同様に凝固乾燥を行なった。得られた共重合体のゲル量は1重量%未満であり、濾過したメチルエチルケトン溶液は透明であった。このことから、CS1-1のようなコアシェル型のゴムを良溶媒に溶解した場合、シェル層部分が溶解して、架橋体であるコア層がラテックス状に再分散してしまうと考えられる。

【0084】(5) コアシェル型のゴム(CS2-1)の作成

内容積2リットルのガラス製重合反応器内で、コアラテックス(C2)199、1部の存在下にブチルアクリレート98部とグリシジルメタアクリレート2部をイオン交換水200部中にて、下記の条件で乳化重合を行なった。予め、重合反応器にイオン交換水160部、キレート剤およびコアラテックス200部を仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。次に、イオン交換水に乳化剤、キレート剤、硫酸ナトリウムを溶解し、攪拌しながらモノマー100部、PMHP0.03部およびトードデシルメルカプタン0.12部を添加してモノマーエマルジョンを作成した。また、イオン交換水にSFSとFrost Feを溶解して活性水溶液を作成した。重合反応器にモノマーエマルジョンの10重量%を添加後、攪拌しながらPMHP0.005部と活性水溶液の10重量%を添加して反応させた。1時間後から、残りのモノマーエマルジョンを3時間かけて連続添加した。また、活性水溶液は4時間かけて連続添加した。添加終了後、さらに後反応を3時間行ない、コアシェル構造ラテックスを得た。重合温度は10~15℃で推移させた。重合転化率は98.3%であった。コアシェル構造ラテックスを前記と同様に凝固乾燥してコアシェル型のゴム(CS2-1)を得た。CS2-1のゲル量はCS1-1と同様であった。

【0085】(6) コアシェル型のゴム(CS1-2、CS2-2)の作成

コアシェル型のゴムCS1-2とCS2-2は、表1に示す仕込み組成およびコアシェル比率になるように前記に準じて作成した。また、コア部のゲル量、コア部のTg、シェル部のTgおよびコアシェルゴムのゲル量を表1に併記した。

【0086】比較ゴムの作成

(1) コアシェル型のゴム(CS1-3、CS1-4、CS3-1、CS4-1)

コアシェル型のゴムCS1-3、CS1-4、CS3-1およびCS4-1は表2に示す仕込み組成およびコアシェル比率になるように前記に準じて作成した。また、コア部のゲル量、コア部のTg、シェル部のTgおよびコアシェルゴムのゲル量を表2に併記した。

(2) ゴム(R1、R2)の作成

通常のゴムの範疇であるR1およびR2は表3に示す仕込み組成になるようにそれぞれC1およびC2の製造法に準じて作成した。それぞれのゴムのゲル量およびTgを表3に併記した。

【0087】実施例1、2

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は次のように調製した。すなわち、東洋精機(株)製ラボプラストミル(内容量約600ml)を用い、まず230℃に予熱したミキサーにコポリエラストマーを入れ溶融させた後、

ゴムを投入して5分間混合し、架橋剤および添加剤を投入し、さらに7分間混合した。終了後、すみやかに混合物を取り出し、180℃に予熱したロールでシート状にし、230℃予熱したプレスにより1mm厚のシートに成形して物性評価試験に供した。なお、各材料の比率は表4に記載した。また、得られた熱可塑性エラストマー組成物の物性評価結果を表4に併記した。比較例1~6と比べ熱可塑性エラストマーのゴムの弾性挙動を示す引張永久伸びが優れている。

10 【0088】比較例1~6

比較例の組成物は実施例1および2と同様に調製し、物性評価試験に供した。表4に各材料の比率と物性評価結果を示す。比較例2および5は、ゴム成分の分散性が悪く、肉眼で判別できるゴムの粗大分散物が多く組成物の引張伸びが著しく低下した。また、比較例4はコア層に高Tg成分を含有する組成物であるが、硬度が他のものに比べ著しく高く、ゴム成分中に高Tg成分を含有するコアシェル型のゴムを使用した場合に組成物の柔軟化効果を著しく低下させる。

20 【0089】実施例3~7

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は次のように調製した。すなわち、東洋精機(株)製ラボプラストミルに接続される二軸押出機2D25F(26mmφ、L/D=25)を用いて、バレル設定温度を240℃、回転数が250rpm、押出量が3kg/hで各材料が表5に示す比率になるよう混合した。組成物は、2D25Fのヘッド部に6cm幅のT型ダイドを接続して直接シート状に押し出しを行った。得られたシート状組成物を直接、物性評価試験に供した。評価結果を表5に併記した。いずれの組成物も柔軟かつ引張永久伸びおよび圧縮永久歪性に優れる熱可塑性エラストマー組成物である。特に、実施例5および7では動的架橋剤を使用していないにもかかわらず、優れた引張永久伸びおよび圧縮永久歪性を示した。

【0090】比較例7~9

比較例7~9の組成物は実施例3~7と同様に、表5に示す各材料の比率になるように調製し、物性評価結果を表5に併記した。比較例8の動的架橋剤を使用していない組成物は、引張永久伸びおよび圧縮永久歪性が非常に劣っている。比較例7および9で動的架橋剤を使用しているが、引張永久伸びおよび圧縮永久歪性の改良効果はかなり小さいといえる。

【0091】

【作用および発明の効果】以上、実施例で示したように、本発明の(A)熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマーと(B)ガラス転移温度が25℃以下の架橋ゴム状弾性体コア層とエポキシ基および/またはカルボキシル基を含有するガラス転移温度が25℃以下の共重合体シェル層からなるコアシェル型のゴムからなる熱可塑性エラストマー組成

物は、溶融混練時に、コアシェル型ゴムのシェル層がゴム成分に流動性を与えコポリエラストマーマトリクス中に分散し易くする効果を奏する。これはエポキシまたはカルボキシル官能基がコポリエラストマー分子と反応してグラフト体を形成してゴム成分とエラストマー成分の界面の相溶性を高めるためと推定される。そのため、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は柔軟でかつ引張永久伸びおよび圧縮永久歪性に優れた加硫物を生成する。

【0092】本発明の(A)熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマー30~90重量%、および(B)ガラス転移温度が25℃以下の架橋ゴム状弾性体コア層と分子中にエポキシ基およびカルボキシル基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有するガラス転移温度が25℃以下の共重合体シェル層からなるコアシェル型のゴム70~10重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物の好ましい態様をまとめると以下のとおりである。

【0093】(1)熱可塑性エラストマー組成物が

(A)熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性ポリアミドエラストマー40~80重量%、および(B)上記コアシェル型のゴム60~20重量%からなる。

(2)コアシェル型ゴムのコア層およびシェル層のガラス転移温度が0℃以下である。

【0094】(3)熱可塑性コポリエステルエラストマーがコポリエーテルエステルエラストマー、(ポリ)ラクトン変成コポリエステルエラストマーおよびコポリエーテルイミドエステルエラストマーの中から選ばれた少なくとも一種である。

(4)熱可塑性ポリアミドエラストマーがコポリエーテルエステルアミドエラストマーおよびコポリエステルアミドエラストマーの中から選ばれた少なくとも一種である。

(5)コアシェル型のゴムが10~80重量%のコア層と20~90重量%のシェル層からなる。

【0095】(6)コア層のゲル量が70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。

(7)コア層が共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸ア

ルキルエステルもしくは(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分として架橋された架橋弾性体コア層である。

(8)コア層は(i)共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルもしくは(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキル50~99.99重量%、(ii)共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体49.99~0重量%および(iii)架橋性単量体0.01~10重量%から形成される架橋ゴム状弾性体からなる。

【0096】(9)シェル層が共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルエステルもしくは(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルを主成分として本質的に流動性を有する共重合体シェル層である。

(10)シェル層は(i)共役ジエンまたは(メタ)アクリル酸アルキルもし

しくは(メタ)アクリル酸アルコキシ置換アルキル50~99.99重量%、(ii)エポキシ基またはカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体0.1~15重量%および(iii)共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体0~49.9重量%から形成される共重合体からなる。

(11)前記(10)のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体がグリシジル(メタ)アクリレートおよびアリルグリシジルエーテルの中から選ばれた少なくとも一種である。

(12)前記(10)のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体がアクリル酸およびメタアクリル酸の中から選ばれた少なくとも一種である。

【0097】(13)熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマーがコアシェル型のゴムとともに溶融混合され、コアシェル型のゴム成分が熱可塑性コポリエステルまたは熱可塑性コポリアミドエラストマーのマトリクスに分散されている。

(14)熱可塑性コポリエステルエラストマーまたは熱可塑性コポリアミドエラストマーがコアシェル型のゴムとともに溶融混合下、コアシェル型のゴム成分がシェル層の官能基との反応によりゴム成分を架橋し得る化合物により動的架橋されマトリクスに分散されている。

【表1】

25	26			
No.	CS1-1	CS1-2	CS2-1	CS2-2
<u>コア層仕込み組成(部)</u>				
ブタジエン	65	65	-	-
アクリロニトリル	35	35	-	-
ブチルアクリレート	-	-	98	98
メチルメタアクリレート	-	-	-	-
スチレン	-	-	-	-
グリシジルメタアクリレート	-	-	-	-
アリルメタアクリレート	-	-	2	2
t-ドデシルメルカプタン	0.3	0.3	-	-
コア部ゲル量(%)	95	95	92	92
コア部Tg(°C)	-40	-40	-52	-52
<u>シェル層仕込み組成(部)</u>				
ブチルアクリレート	97	97	98	98
アリルメタアクリレート	-	-	-	-
グリシジルメタアクリレート	3	-	2	2
メタアクリル酸	-	3	-	-
t-ドデシルメルカプタン	0.12	0.12	0.12	0.12
シェル部Tg(°C)	-52	-50	-52	-52
コアシェル比率	3:7	5:5	4:6	6:4
コアシェルゲル量(%)	1>	1>	1>	5>

【表2】

No.	CS1-3	CS1-4	CS3-1	CS4-1
<u>コア層仕込み組成(部)</u>				
ブタジエン	65	65	-	-
アクリロニトリル	35	35	-	-
エチルアクリレート	-	-	-	-
ブチルアクリレート	-	-	99.5	20
メチルメタアクリレート	-	-	-	40
スチレン	-	-	-	38
グリシジルメタアクリレート	-	-	-	-
アリルメタアクリレート	-	-	0.5	2
t-ドデシルメルカプタン	0.3	0.3	0.01	-
コア部ゲル量(%)	95	95	95	92
コア部Tg(°C)	-40	-40	-54	55
<u>シェル層仕込み組成(部)</u>				
ブチルアクリレート	97	97	98	98
アリルメタアクリレート	-	-	-	-
グリシジルメタアクリレート	3	3	2	2
メタアクリル酸	-	-	-	-
t-ドデシルメルカプタン	0.12	0.12	0.12	0.12
シェル部Tg(°C)	-51	-51	-52	-52
コアシェル比率	1:9	9:1	4:6	4:6
コアシェルゲル量(%)	1>	85	7>	1>

【表3】

仕込み組成 (部)	R1	R2
ブタジエン	65	-
アクリロニトリル	32	-
エチルアクリレート	-	97
ブチルアクリレート	-	-
メチルメタアクリレート	-	-
スチレン	-	-
グリシジルメタアクリレート	3	3
アリルメタアクリレート	-	-
t-ドデシルメルカプタン	0.3	0.06
ゲル量 (%)	93	1>
Tg (°C)	-41	-22

【表4】

	実施例		比較例					
	1	2	1	2	3	4	5	6
配合組成								
COPE1	55	55	55	55	55	55	55	55
CS1-1	45	-	-	-	-	-	-	-
CS2-1	-	45	-	-	-	-	-	-
CS1-3	-	-	45	-	-	-	-	-
CS1-4	-	-	-	45	-	-	-	-
CS3-1	-	-	-	-	45	-	-	-
CS4-1	-	-	-	-	-	45	-	-
R1	-	-	-	-	-	-	45	-
R2	-	-	-	-	-	-	-	45
架橋剤1	0.34	0.29	0.44	0.05	0.19	0.19	0.48	0.48
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
物性								
硬度 (Shore D)	33	34	33	35	32	48	37	33
引張強度 (kg/cm ²)	178	185	167	125	158	205	136	180
引張伸度 (%)	290	270	300	90	310	160	80	320
引張永久伸び (100%伸長) (%)	20	19	25	破断	29	24	破断	25

【表5】

	実 施 例					比 較 例		
	3	4	5	6	7	7	8	9
配合組成								
COPE 2	60	60	60	-	-	60	60	-
COPA	-	-	-	60	60	-	-	60
CS 1-2	40	-	-	-	40	-	-	-
CS 2-2	-	40	40	40	-	-	-	-
R2	-	-	-	-	-	40	40	40
架橋剤 1	-	0.12	-	-	-	0.43	-	-
架橋剤 2	1.52	-	-	-	-	-	-	-
架橋剤 3	-	-	-	0.80	-	-	-	0.80
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
物性								
硬度 (Shore D)	35	36	35	34	33	37	36	38
引張強度 (kg/cm ²)	165	175	180	195	235	175	182	187
引張伸度 (%)	270	280	310	320	360	300	390	290
引張永久伸び (100%伸長) (%)	25	26	27	27	28	34	42	37
圧縮永久歪 (100℃×22時間) (%)	40	41	42	43	44	50	73	53

フロントページの続き

(72)発明者 小辻 寛幸

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内